

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-117005

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 08-271960

(71)Applicant :

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1996

(72)Inventor :

NISHITANI MIKHIKO

NEGAMI TAKAYUKI

OBARA NAOKI

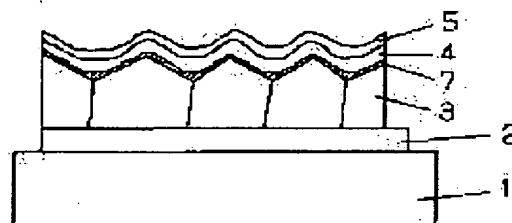
WADA TAKAHIRO

(54) SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the leakage current of the grain boundary portion, etc., exposed to the surface of a thin film of a solar battery by interposing a high-resistance thin film with a film thickness not larger than a specific value between a chalcopyrite semiconductor thin film, made of combined specific elements and its window layer.

SOLUTION: An optical absorption layer 3 is a P-type chalcopyrite semiconductor thin film of an ABC₂-type (A: at least one element of Cu and Ag, B: at least one element of In, Ga, and Al, C: at least one element of S, Se, and Te). Then, a thin film 7 with a high resistance is formed to cover the surface of the optical absorption layer 3. Also, preferably, the film thickness of the high-resistance thin film 7 is made not larger than 100 angstroms. In this way, by providing thinly the high-resistance thin film 7, the leakage current of the junction characteristic of a solar battery is reduced to make its conversion efficiency improvable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-117005

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.⁴
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I
H 0 1 L 31/04

E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-271960

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 10月15日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 西谷 幹彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 根上 卓之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小原 直樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外 1 名)

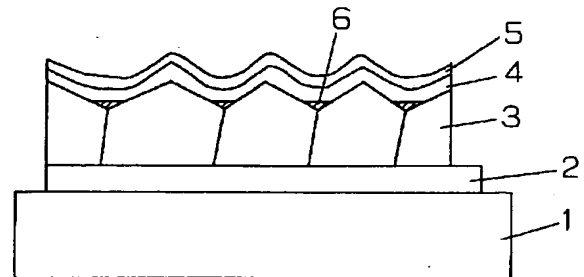
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 ABC_2 ($A = Cu, Ag$ のうちの少なくとも1元素、 $B = In, Ga, Al$ のうちの少なくとも1元素、 $C = S, Se, Te$ のうちの少なくとも1元素) 薄膜を用いた太陽電池において、高性能化のために接合部の漏れ電流を減少させること。

【解決手段】 ABC_2 薄膜と窓層の間に、局部的に好ましくは ABC_2 薄膜の表面上の結晶粒界にそってあるいは表面を100オングストローム以下の膜厚で表面を覆うように高抵抗薄膜を形成することにより課題の解決を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁基板と、前記絶縁基板上に形成された裏面電極と、前記裏面電極上に電気伝導型PタイプABC₂ (A=Cu, Agのうちの少なくとも1元素、B=In, Ga, Alのうちの少なくとも1元素、C=S, Se, Teのうちの少なくとも1元素)型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプの半導体薄膜よりなるpn接合を有し、その上に透明電極を設けてなる太陽電池において、前記ABC₂型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプ半導体薄膜の間に高抵抗な薄膜を100オングストローム以下の膜厚で設けたことを特徴とする太陽電池。

【請求項2】 絶縁基板と、前記絶縁基板上に形成された裏面電極と、前記裏面電極上に電気伝導型PタイプABC₂ (A=Cu, Agのうちの少なくとも1元素、B=In, Ga, Alのうちの少なくとも1元素、C=S, Se, Teのうちの少なくとも1元素)型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプの半導体薄膜よりなるpn接合を有し、その上に透明電極を設けてなる太陽電池において、前記ABC₂型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプ半導体薄膜の間に高抵抗な薄膜を局部的に設けたことを特徴とする太陽電池。

【請求項3】 絶縁基板と、前記絶縁基板上に形成された裏面電極と、前記裏面電極上に電気伝導型PタイプABC₂ (A=Cu, Agのうちの少なくとも1元素、B=In, Ga, Alのうちの少なくとも1元素、C=S, Se, Teのうちの少なくとも1元素)型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプの半導体薄膜よりなるpn接合を有し、その上に透明電極を設けてなる太陽電池において、前記ABC₂型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプ半導体薄膜の間に高抵抗な薄膜を前記ABC₂型カルコバイライト半導体薄膜表面に存在する結晶粒界にそって設けたことを特徴とする太陽電池。

【請求項4】 ABC₂型カルコバイライト型半導体薄膜が、CuInSe₂あるいはCuGaSe₂あるいはそれらの混晶系薄膜よりなり、この薄膜とnタイプ半導体薄膜の間にもうける高抵抗な薄膜がCuInS₂よりなることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の太陽電池。

【請求項5】 高抵抗な薄膜が、Al₂O₃、SiO₂又はSi₃N₄であることを特徴とする請求項2又は3記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高効率な薄膜太陽電池の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜太陽電池の中でCuInSe₂系薄膜太陽電池を用いたものが最も高い変換効率(17%以上)を示す可能性が示されている。これらの技術につい

ては、たとえば、Blossらによる解説 (progress in photovoltaic, 3(1995) p3) に詳しく述べられている。通常、CuInSe₂系薄膜太陽電池においては、サブストレイト型構造(光の入射がセル側のもの、図2参照)においてより高い変換効率を得ることができる。この理由としては、光吸収層の作製プロセス温度や接合の構造に関係している。CuInSe₂薄膜太陽電池においては、高品質なCu(In, Ga)Se₂やCuIn(S, Se)₂などのCuInSe₂系薄膜を作製するためには、プロセス温度として500℃以上の温度が必要である。この温度での接合の相手であるCdS薄膜は、CuInSe₂系薄膜からの主にCuの拡散が生じ、良好な接合ができないのに対し、Mo電極との間においてはCuInSe₂系薄膜とのオーミック性やCuInSe₂系薄膜の膜品質を損なわない。その結果、CuInSe₂系薄膜太陽電池では、ガラス/裏面電極(Mo)/CuInSe₂系薄膜/CdS/透明導電膜(たとえば、ZnO/ITOあるいはZnO/ZnO:Alなど)のようなサブストレイト型構造において高い変換効率が得られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】すでに述べたように、CuInSe₂系薄膜太陽電池は、サブストレイト型構造で17%以上の変換効率が実現されており、薄膜太陽電池としては最も高性能な太陽電池である。しかし、さらにその太陽電池を高性能にするためには、図2に示したCuInSe₂系薄膜の結晶粒界(図中P)の表面部(図中Q)付近においての接合特性が、結晶粒界のない表面部(図中R)の接合特性に比べ悪く、変換効率が15%を越えるセルにおいての接合のもれ電流の主な原因の一つである。また、結晶粒界以外の部分においても、接合部の表面積は、薄膜表面の凹凸のため、通常平らな場合の面積に比べ大きく、接合部の漏れ電流の増加する主な原因のもう一つである。本発明の課題は、CuInSe₂系薄膜表面に露出している結晶粒界部などの漏れ電流をより少なくすることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】絶縁基板とその絶縁基板上に形成された裏面電極と前記裏面電極上に電気伝導型PタイプABC₂ (A=Cu, Agのうちの少なくとも1元素、B=In, Ga, Alのうちの少なくとも1元素、C=S, Se, Teのうちの少なくとも1元素)型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプの半導体薄膜よりなるpn接合を有し、その上に透明電極を設けてなる太陽電池において、前記ABC₂型カルコバイライト半導体薄膜とnタイプ半導体薄膜の間に高抵抗な薄膜を100オングストローム以下の膜厚で設けたり、ABC₂薄膜の表面に局部的に設けたり、ABC₂薄膜の結晶粒界にそって設けたりすることによって本発明の課題を解決することができる。

【0005】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を図を用いて説明する。

【0006】（実施の形態1）本発明の太陽電池の構造を図1に示す。1はガラス基板である。2は、下部電極であるMo電極である。膜厚は約1ミクロンである。3は、光吸収層であるたとえば、Cu(In, Ga)Se₂薄膜で約2ミクロン程度の厚さである。もちろん、光吸収層の材料は、それに限ることとはなくPタイプABC₂（A=Cu, Agのうちの少なくとも1元素、B=In, Ga, Alのうちの少なくとも1元素、C=S, Se, Teのうちの少なくとも1元素）型カルコバライイト半導体薄膜であればよい。窓層4は、光吸収層とのpn接合を形成するためのものである。できれば、光吸収層に比べ充分バンドギャップが大きく接合界面特性の良い材料が好ましい。最も適した構成は、CdS薄膜（約0.05ミクロン厚以下）/ZnO薄膜（約0.05-0.3ミクロン）にすることである。透明導電膜5は、ITOあるいは、III族元素（たとえば、B, Al, Gaなど）をドーブしたZnO薄膜がよい。シート抵抗として10オーム程度になるようにそれぞれの膜厚を設計する。たとえば、ITOでは、0.1ミクロン程度、ドーブされたZnO薄膜では、1ミクロン程度である。6は、前記光吸収層3の表面に現れている結晶粒界を覆うように形成された高抵抗な薄膜である。化学量論比組成から少しIn過剰なCuInS₂薄膜は、光吸収層4の品質を損なわず結晶粒界にのみ選択的に形成するのに適した材料でかつ高抵抗な薄膜であるので都合がよい。

【0007】図5には、高抵抗な薄膜6のない従来構造の太陽電池及び本発明の構造の太陽電池の太陽電池特性を(a)及び(b)にそれぞれ示している。変換効率
は、前者が、15.0%（J_{sc}=35.0mA/cm², Voc=0.617V, FF=0.696）であり、後者が16.1%（J_{sc}=35.0mA/cm², Voc=0.648V, FF=0.696）であり、特にVocにおいて特性の改善が見られた。図6には、高抵抗な薄膜6のない従来構造の太陽電池及び本発明の構造の太陽電池の量子効率の波長依存性を(a)及び(b)にそれぞれ示している。図6より、高抵抗な薄膜6を形成することによって光電流面での変化は両者に観測されなかった。すなわち、本発明の構造に示したように高抵抗な薄膜6を設けることによって、接合特性の漏れ電流が減少し、VocとFFを改善することができたと考えられる。

【0008】（実施の形態2）本発明の太陽電池の構造を図3に示す。1はガラス基板である。2は、下部電極であるMo電極である。膜厚は約1ミクロンである。3は、光吸収層であるたとえば、Cu(In, Ga)Se₂薄膜で約2ミクロン程度の厚さである。もちろん、光吸収層の材料は、それに限ることとはなくPタイプABC₂（A=Cu, Agのうちの少なくとも1元素、B=In, Ga, Alのうちの少なくとも1元素、C=

S, Se, Teのうちの少なくとも1元素）型カルコバライイト半導体薄膜であればよい。窓層4は、光吸収層とのpn接合を形成するためのものである。できれば、光吸収層に比べ充分バンドギャップが大きく接合界面特性の良い材料が好ましい。最も適した構成は、CdS薄膜（約0.05ミクロン厚以下）/ZnO薄膜（約0.05-0.3ミクロン）にすることである。透明導電膜5は、ITOあるいは、III族元素（たとえば、B, Al, Gaなど）をドーブしたZnO薄膜がよい。シート抵抗として10オーム程度になるようにそれぞれの膜厚を設計する。たとえば、ITOでは、0.1ミクロン程度、ドーブされたZnO薄膜では、1ミクロン程度である。7は、前記光吸収層3の表面を覆うように薄く形成された高抵抗な薄膜である。化学量論比組成から少しIn過剰なCuInS₂薄膜は、高抵抗な薄膜でかつ、光吸収層4の品質を損なわないので、本発明の実現のためには適した材料でかつ高抵抗な薄膜であるので都合がよい。

【0009】図5には、高抵抗な薄膜6のない従来構造の太陽電池(a)及び本発明の構造の太陽電池の太陽電池特性(b)を示している。(b)は、高抵抗薄膜6の膜厚が100オングストローム程度である。変換効率は、(a)では、15.0%（J_{sc}=35.0mA/cm², Voc=0.617V, FF=0.696）であり、(b)では、16.1%（J_{sc}=35.0mA/cm², Voc=0.648V, FF=0.696）であった。特にVocにおいて特性の改善が見られた。(c)は、高抵抗薄膜6が500オングストロームの膜厚の場合の太陽電池特性である。このデータは、本発明の構造において、高抵抗薄膜6の膜の最適化が重要であることを示している。膜厚として100オングストローム以下の膜厚であることが好ましい。図6には、高抵抗な薄膜6のない従来構造の太陽電池及び本発明の構造の太陽電池の量子効率の波長依存性を(a)及び(b)にそれぞれ示している。

(c)は、図5の場合と同様に、高抵抗薄膜6が500オングストロームの膜厚の場合の量子効率の波長依存性である。図6より、100オングストローム程度の膜厚の高抵抗な薄膜6を形成することによって光電流面での低下は観測されなかった（図6(b)参照）が、500オングストローム以上のものでは長波長の感度が著しく低下することがわかった（図6(c)参照）。すなわち、本発明の構造図3に示したように高抵抗な薄膜6を薄く設けることによって、接合特性の漏れ電流が減少し、VocとFFを改善することができたと考えられる。

【0010】（実施の形態3）本発明の太陽電池の構造を図4に示す。1はガラス基板である。2は、下部電極であるMo電極である。膜厚は約1ミクロンである。3は、光吸収層であるたとえば、Cu(In, Ga)Se₂薄膜で約2ミクロン程度の厚さである。もちろん、光吸収層の材料は、それに限ることとはなくPタイプABC₂（A=Cu, Agのうちの少なくとも1元素、B=In, Ga, Alのうちの少なくとも1元素、C=

S, Se, Teのうちの少なくとも1元素)型カルコバイライト半導体薄膜であればよい。窓層4は、光吸収層とのpn接合を形成するためのものである。できれば、光吸収層に比べ充分バンドギャップが大きく接合界面特性の良い材料が好ましい。最も適した構成は、CdS薄膜(約0.05ミクロン厚以下)/ZnO薄膜(約0.05-0.3ミクロン)にすることである。透明導電膜5は、ITOあるいは、III族元素(たとえば、B, Al, Gaなど)をドーブしたZnO薄膜がよい。シート抵抗として10オーム程度になるようにそれぞれの膜厚を設計する。たとえば、ITOでは、0.1ミクロン程度、ドーブされたZnO薄膜では、1ミクロン程度である。8は、前記光吸収層3の表面を覆うように局部的に形成された高抵抗な薄膜である。化学量論組成から少しIn過剰なCuInS₂薄膜は、高抵抗な薄膜でかつ、光吸収層4の品質を損なわないので、本発明の実現のためには適した材料でかつ高抵抗な薄膜であるので都合がよい。また、同様にAl₂O₃、SiO₂あるいはSi₃N₄などの絶縁膜を光吸収層4の表面などの品質を保持しつつ局部的に形成してもよい。

【0011】図5には、高抵抗な薄膜6のない従来構造の太陽電池(a)及び本発明の構造の太陽電池の太陽電池特性(b)を示している。(b)は、高抵抗薄膜6としてAl₂O₃を局部的に設けたものである。変換効率は、(a)では、15.0%(J_{sc}=35.0mA/cm², Voc=0.617V, FF=0.696)であり、(b)では、16.1%(J_{sc}=35.0mA/cm², Voc=0.648V, FF=0.696)であった。特にVocに*

*おいて特性の改善が見られた。図6には、高抵抗な薄膜6のない従来構造の太陽電池及び本発明の構造の太陽電池の量子効率の波長依存性を(a)及び(b)にそれぞれ示している。すなわち、本発明の構造図4に示したように高抵抗な薄膜6を局部的に設けることによって、接合特性の漏れ電流が減少し、VocとFFを改善することができたと考えられる。

【0012】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高性能な薄膜太陽電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の構造の一例を示す図

【図2】従来の太陽電池の構造を示す図

【図3】本発明の太陽電池の構造の一例を示す図

【図4】本発明の太陽電池の構造の一例を示す図

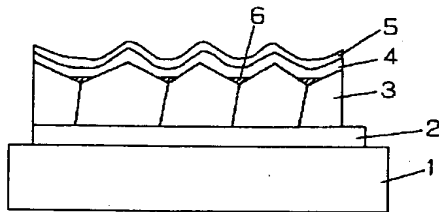
【図5】本発明の太陽電池の特性を示す図

【図6】本発明の太陽電池の特性を示す図

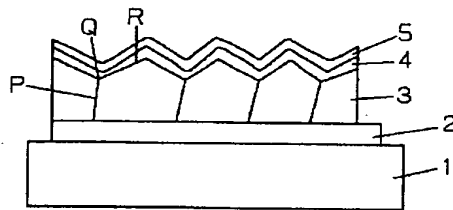
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 光吸収層
- 4 窓層
- 5 透明導電膜
- 6 高抵抗膜1
- 7 高抵抗膜2
- 8 高抵抗膜3

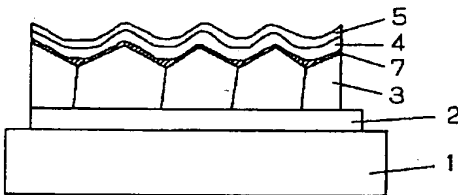
【図1】



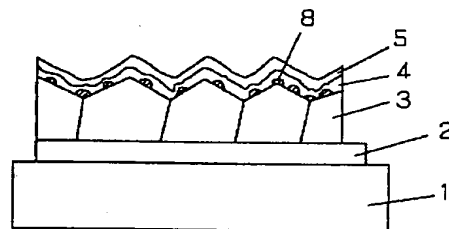
【図2】



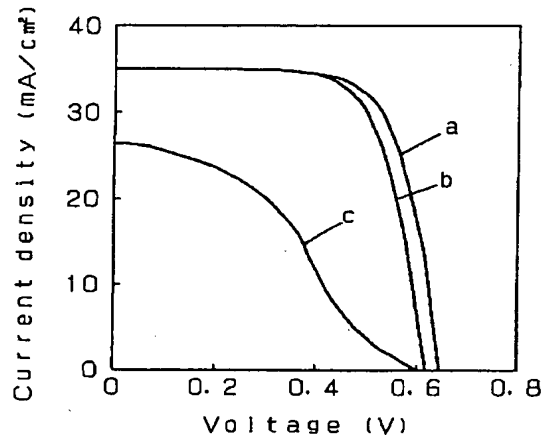
【図3】



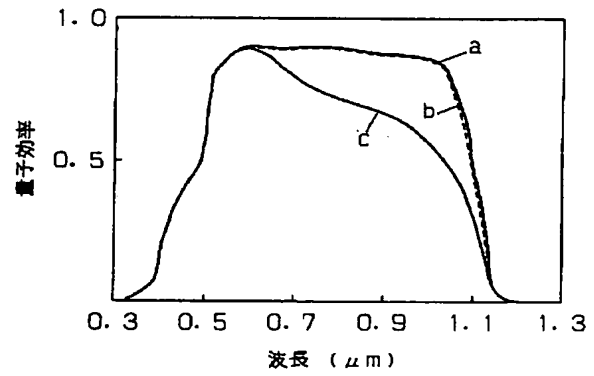
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 隆博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)